

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 54028787  
PUBLICATION DATE : 03-03-79

APPLICATION DATE : 08-08-77  
APPLICATION NUMBER : 52094174

APPLICANT : BABCOCK HITACHI KK;

INVENTOR : SATO HIDEO;

INT.CL. : B01J 37/02 // B01D 53/34 B01J 23/22 C01B 21/02 F01N 3/15

TITLE : PROCESS FOR PRODUCING GASEOUS WASTE PURIFYING CATALYST

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the subject process comprising the steps of: applying a specific bonding agent on a metal base plate, adding thereto catalyst particles, thereafter heating and hardening the same, thereby producing a gaseous waste purifying catalyst having a great surface area, and a high activity and little pressure loss.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

# 公開特許公報

昭54—28787

⑫Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑬日本分類	庁内整理番号	⑭公開
B 01 J 37/02 #		13(9) G 01	7624-4G	昭和54年(1979)3月3日
B 01 D 53/34	1 0 1	13(7) A 11	6675-4D	発明の数 1
B 01 J 23/22		51 D 51	7624-4G	審査請求 有
C 01 B 21/02		14 D 12	6415-4G	
F 01 N 3/15			7197-3G	

(全 5 頁)

## ⑮排ガス浄化用触媒の製造法

⑯特 願 昭52-94174  
⑰出 願 昭52(1977)8月8日  
⑱発 明 者 秋元秀敏  
日立市幸町3丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
菱沼孝夫  
同 日立市幸町3丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
嵐紀夫  
同 日立市幸町3丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内  
⑲発 明 者 沼田亨  
日立市幸町3丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
大塚馨象  
日立市幸町3丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
⑳出 願 人 株式会社日立製作所  
東京都千代田区丸の内一丁目5  
番1号  
㉑代 理 人 弁理士 高橋明夫  
最終頁に続く

### 明 細 書

発明の名称 排ガス浄化用触媒の製造法

#### 特許請求の範囲

1. 金属からなる基材上に常温では液またはペースト状で、触媒の耐熱温度より以下の温度で硬化する性質を有し、かつ硬化後触媒の使用温度に対して耐熱性を有する接着剤を塗布する工程、およびその接着剤表面に触媒粒子を添着させた後、該接着剤を触媒の耐熱温度より以下の温度で加熱硬化させる工程とを含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造法。
2. 特許請求の範囲第1項において、前記接着剤が硫酸アルカリ系接着剤、磷酸塩系接着剤、シリコーンアルミナゾル系接着剤、ジルコニア系接着剤から選ばれたものであることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造法。
3. 特許請求の範囲第1項または第2項において、金属からなる基材が板状であることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造法。
4. 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれ

かにおいて、接着剤表面への触媒粒子の添着を、  
まず大径粒子を添着させたのち小径粒子を添着  
させる二段階工程で行なうことを特徴とする排  
ガス浄化用触媒の製造法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、排ガス浄化用触媒の製造法に関し、  
さらに詳しくは、内燃機関、硝酸工業、各種ボイ  
ラ等からの窒素酸化物含有ガスなどの排ガスの浄  
化用触媒の製造法に関するものである。

近年、排ガスに含有されている窒素酸化物、一  
酸化炭素、炭化水素などの有害ガスを接触的に無  
害化するための触媒が種々提案されている。これ  
ら触媒は、鉄、クロム、ニッケル、銅、チタンそ  
他の酸化物の成分またはこれらを組合わせた  
多成分系酸化物から成るものが主であり、一般に  
は、これらのものを粉体造粒、打錠または押出し  
成形し、またはアルミナその他の多孔質担体に含  
浸した後、熱処理して球状、タブレット状、リン  
グ状などの形状としたものが使用されている。そ  
して、これらの触媒を使用して反応を行なわせる

場合には、その反応が触媒表面で進むことから、単位容積当りの触媒表面積を大きくした方が反応上有利であり、そのために普通使用される触媒は比較的小粒径、例えば15 $\mu$ m以下としたものが反応塔に不規則に充填して使用されている。

上記のような触媒を固定床として使用することは、反応器内の圧力損失が大きいのみならず、接触ガス中にダストが含まれる場合には、ダストが触媒層に徐々に蓄積してガス流路を狭めるためにますます反応器の圧力損失を増大させ、往々にして連続運転を不可能にする。このため、ダストを含んだガスを処理する場合には、触媒層を間欠的に移動させる移動床式の反応器が提案されているが、反応器の構造が複雑になり、また触媒の粉化による損耗も無視することができず、不経済である。

また、触媒層そのものの圧力損失をできる限り小さくし、かつ、ダストの蓄積を防止するために、触媒の形状を大きくする方法が考えられているが、単位容積当りの触媒表面積が小さくなるため、所

望の反応率を維持するには反応器の容積を大きくしなければならないという欠点がある。そこでこの欠点を克服するため、接触面積が大きく、かつ、充填空隙の大きな触媒として、セラミックス材料を板状またはハニカム状に成形したものに触媒を担持させたもの、さらに、金属の板または鋼を素材とし、この上に触媒層を形成させたものが提案されている。しかし、セラミックス担体は加工性が悪いので特定の形状、例えばハニカム状に成形するには非常に複雑な工程を必要とする欠点がある。一方、金属を素材とする方法は、金属表面が疎水性であるために触媒の担持が困難であり、一般には触媒成分となり得る合金を表面処理し、金属表面に同一材質からなる触媒層を形成せしめる方法がとられるが、該方法では触媒組成が合金の組成により限定され、その活性は、概して所定組成の酸化物を成形または担持させて得られた一般的な触媒の活性よりも著しく劣るのが普通である。

本発明の目的は、上記従来技術の欠点をなくし、触媒表面積が大きく、高活性を有し、かつ圧力損

失の少ない排ガス浄化用触媒の製造法を提供することにある。

上記目的を達成するため、本発明者らは加工性に富む金属を基材とし、該金属表面に触媒粒子を固着させ、表面部に触媒の付着層を形成させる方法を種々検討した。この場合、金属と触媒粒子の固着強度はできるだけ大きくする必要があり、従来のように単に金属表面を、例えばサンドブラスト等の処理で粗面とし、これに触媒粉末を埋め込む方法による機械的接着では満足な接着強度を得ることができない。そこで、金属素材と触媒を強固に接着せしめるために種々検討した結果、熱硬化性接着剤をその中間に介在させる方法が有効であることを見出した。

すなわち、本発明は、金属からなる基材上に常温では液またはペースト状で、触媒の耐熱温度より以下の温度で硬化する性質を有し、かつ硬化後触媒の使用温度に対して耐熱性を有する接着剤を塗布する工程、およびその接着剤表面に触媒粒子を添着させた後、該接着剤を触媒の耐熱温度より

以下の温度で加熱硬化させる工程とを含むことを特徴とするものである。

以下、本発明の構成について詳述する。

本発明における金属素材としては、亜鉛、銅、純鉄、鋼鉄、鋼その他合金等反応温度に耐えるものであれば任意に選択することができるが、特に展延性、強度等において加工しやすいものが好ましく用いられる。これら素材は板状、管状、線状等、およびこれらの形状を組合わせた任意の形状に加工して用いられる。

本発明に用いる接着剤は、常温では粘稠性の液またはペースト状で触媒の耐熱温度より以下の温度で硬化する性質を有し、かつ硬化後触媒の使用温度に対する耐熱性を有するものである。このような接着剤としては、一般に、耐熱性無機系接着剤が好適なものとしてあげられる。具体的には、硫酸アルカリ系接着剤、磷酸塩系接着剤、シリカゾル系接着剤、アルミナゾル系接着剤、シリカアルミナゾル系接着剤、ジルコニア系接着剤等があげられる。これらは市販品として容易に入手す

ることができ、例えば、シリカゾル系接着剤またはシリカアルミナゾル系接着剤としては、住友化学(株)製のスミセラム(商品名)、アテムコ(株)製のアテムコシール、セラマボンド(商品名)等が市販されている。

このような接着剤は、一般に100～200℃、高くても500℃程度の温度で硬化し、充分な接着力を発揮し、また、その硬化後の耐熱性は従来開発されている触媒の耐熱温度より以下である。

上記接着剤の塗布面に添着する触媒粒子は、一般に従来公知の触媒を粉状、または一旦成形したものを破砕して粉状にしたものが用いられる。

本発明による触媒製造法の一典型例をあげれば、上述した金属の素材表面を公知の手法、すなわち溶剤、酸洗処理を用いて脱脂処理した後、該表面に上記接着剤を、公知の塗布手段、例えば刷毛塗、スプレー、浸漬などにより塗布して、金属表面を均一に接着剤でコーティングし、しかる後そのコーティング表面に触媒粒子を振り掛け、またはスプレーして添着せしめるか、または触媒粒子中に

接着剤をコーティングした素材を通すことにより触媒粒子を添着させる。このようにして触媒を添着せしめた後、接着剤の硬化速度以上で触媒の耐熱温度より以下の温度で加熱処理して接着剤を硬化させ、金属と接着剤、触媒と接着剤の接着力を強固にした後、本発明の製品とされる。

本発明において、金属基材に添着させる触媒粒子として大径のものと小径のものをを用い、先ず金属基材上に大径の粒子を添着させたのち、それらの間隙にさらに小径の粒子を添着させて前記と同様に加熱硬化させ、表面積の大きい触媒を得ることができる。

本発明における触媒は用途に応じて種々の形状のものに製造することができる。例えば、波板状触媒を作る場合には、予め波形になっている金属板に上述したように接着剤をスプレーまたは刷毛塗りした後、これに触媒粒子をスプレーまたは振り掛けにより添着させ、これを加熱して波板状触媒とすることができる。また、金属板に上述したような方法で触媒粒子を添着させた後、溝付ロー

うを用いて波形板に成形し加熱処理して波板状触媒としてもよい。さらに、このようにしてできた波形板と平板とを重ね合わせてコイル状に捲き取り、ハニカム状としてもよく、極めて変化に富んだ形状の触媒を得ることができる。

以上のようにして製造された触媒は、金属材表面に接着剤を介して固着された触媒粒子が凹凸を有する粗面体を形成するため、反応に関与する触媒の表面積が大きくなる。このことは、特に排ガス浄化作用触媒が高活性でその反応速度が大きいにもかかわらず、触媒の内部がほとんど反応に関与しないために、その有効係数が極めて小さいという事情を考えると、極めて有意義なことである。さらに本発明における触媒の基材は金属からなるため、加工性にすぐれ、前記のように任意の形状に成形することができる利点を有する。

次に、本発明の触媒およびその使用例を図面を参照して説明する。第1図は、本発明による触媒を用いた反応器の一例を示す斜視図である。ここで用いた触媒は、例えば第2図に示すように、基

材1の表面に接着剤2を介して触媒粒子3を固着させたものである。この板状触媒5は金属製容器4内に平行に多数並べられ、一つのユニットを形成している。排ガス6は板状触媒2の間を流れる際、触媒表面と接触して反応し、排ガスが浄化処理される。上記触媒ユニットは、処理ガス量に応じて数段直列に配置したり、あるいは互い違いに数段直列に配置することができる。このような板状触媒においては、ガス中のダストはほとんど堆積することなく通過することができ、また仮に触媒面の凹凸部に一部付着しても、通風損失の増加はほとんどなく、触媒容器に機械的振動を与えることにより、付着ダストのみ容易に飛散除去させることができる。

以上、本発明によれば、触媒表面積が大きく、高活性の任意の形状の触媒を容易に製造することができる。また、基材として例えば板状あるいは網状のものを使用すれば、ダストによる閉塞のない触媒を容易に製造することができる。本発明による触媒は、硝酸工業、各種ボイラ等の一般工業

排ガスのみならず、窒素酸化物、炭化水素、一酸化炭素等を含む自動車等の内燃機関の排ガス処理にも有効に用いられる。

以下、本発明による触媒の製造および使用の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、基材の組成、接着剤成分および触媒成分について幅広く選択することができることは勿論である。

#### 実施例 1

厚さ 0.05 mm、幅 100 mm の軟銅条コイルをトリクレン蒸気浴を用いて脱脂した後、その両面に室温で約 100,000 センチボイズの粘性を有するシリカゾルの耐熱性接着剤をスプレー掛けし、次いでその上に、40～60 メッシュの酸化チタン 95 重量部、酸化バナジウム 5 重量部より成る脱硝用触媒をスプレー掛けした。このものを 200℃で 1 時間熱処理して接着剤を硬化させた。このようにして得られた板状触媒の表面は、触媒粒子により一様に覆われ、振動を与えても剝離は認められず、充分な固着性を有していた。

脱硝触媒粒子をスプレーし、上記金網線上に触媒粒子を添着させた後、150℃で 1 時間熱処理して硬化させ、本発明の網状触媒を得た。このものは、500℃に加熱しても固着性に变化はなく、また振動による剝離も認められなかつた。

#### 実施例 4

実施例 2 と同じ方法で触媒粒子を添着させた軟銅条コイルを一辺の長さが 10 mm の正三角形溝を円周上に有する波付ローラーに通過させて波板状に成形し、次いで 200℃で 1 時間加熱処理して接着剤を硬化させて触媒を固着せしめ、波板状脱硝触媒を得た。このものは、500℃まで加熱しても触媒粒子の剝離は認められず、また固着性に变化はなく、振動による剝離も認められなかつた。

#### 実施例 5

本実施例は本発明による脱硝触媒の性能についての試験結果例を示したものである。

0.22 m × 0.22 m × 0.5 m の寸法の金属容器に実施例 1 で得た板状触媒を 6 mm 間隔に並べて第 1 図に示したような反応器を作り、これに NO

#### 実施例 2

実施例 1 と同様に脱脂した軟銅条コイルを、室温で約 50,000 センチボイズの粘性を有するアルミナゾルのペースト液に浸漬した後、引上げ、これを実施例 1 と同様に 40～60 メッシュの酸化チタン 95 重量部、酸化バナジウム 5 重量部からなる脱硝用触媒の粒子を充填した容器を通して、アルミナゾル接着剤表面に触媒粒子を添着させ、これをさらに 350℃で 1 時間熱処理して接着剤を硬化させ、触媒粒子を固着させて本発明の板状触媒を得た。このようにして得られた触媒は、その表面が触媒粒子により一様に覆われ、振動を与えても剝離は認められず、充分な固着性を有していた。また 500℃に加熱しても剝離は認められなかつた。

#### 実施例 3

銅製の太さ 0.8 mm、間隔 3 mm の金網を脱脂した後、室温で約 50,000 センチボイズのシリカーアルミナゾルのペースト液をスプレーし、さらに、酸化鉄を主体とした 60 メッシュ以下の粒径の脱

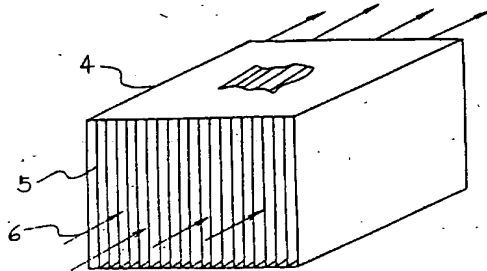
105 ppm、SO<sub>2</sub> 700 ppm、O<sub>2</sub> 3%、H<sub>2</sub>O 10%、残部 N<sub>2</sub> の重油燃焼ボイラ排ガス 100 Nm<sup>3</sup>/hr に NH<sub>3</sub> を 1.5 g/hr で注入した 350℃のガスを第 1 図に示すように板状触媒に対して平行に通過させたところ、触媒反応器出口での窒素酸化物の濃度は約 10～11 ppm となり、その除去率は約 90% であつた。なお、触媒層における圧力損失は極めて少なく、約 2.5 mm 水柱であつた。

#### 図面の簡単な説明

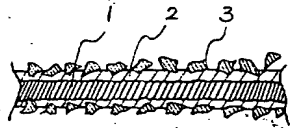
第 1 図は、本発明によつて得られた板状触媒の使用例を示す反応器の斜視図、第 2 図は、第 1 図の反応器に使用した板状触媒の拡大断面図である。  
1…基材、2…接着剤、3…触媒粒子、4…金属製容器、5…板状触媒、6…排ガス。

代理人 弁理士 高橋明夫

第 1 図



第 2 図



第 1 頁の続き

①発 明 者 橋戸清、  
 日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内  
 同 中島史登  
 日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内  
 同 佐藤英雄  
 日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内  
 ②出 願 人 バブコック日立株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目 6  
 番 2 号

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**